

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 54-070098

(43)Date of publication of application : 05.06.1979

(51)Int.Cl.

G01N 31/08  
// G01N 21/54

(21)Application number : 52-138225

(71)Applicant : SHIMADZU CORP

(22)Date of filing : 15.11.1977

(72)Inventor : ARIMOTO HIROZO

### (54) DETECTOR FOR LIQUID CHROMATOGRAPH

#### (57)Abstract:

PURPOSE: To detect S, P compounds in particular selectively with high sensitivity by disposing the elution component dripping mechanism, heating mechanism and flame photometry detector of the liquid chromatograph on the circumference of a rotating specific dropping matter holding structure.

CONSTITUTION: A rotary disc 3 at least the outside edge part whereof is made of quartz turns about an axis 4. The elution components are dropped from the dropping tube 2 of a liquid chromatograph column 1 onto the top surface of the spacing wall part 6 of the vertical communication hole 5 of the disc 3. The dropped matter is heated to 50 to 200° C by the heater 8 of a heating furnace 7 sandwiching the circumferential edge part of the disc 3, whereby organic solvents are selectively evaporated. The compounds to be analyzed arrive at a flame photometry detector 9, where they are heated by an oxyhydrogen flame part 11 by the H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> from an inlet tube 17 within the dark box 15 having an air hole 16. The band spectra produced as the elution components are decomposed and excited by heat are recorded in a recorder 20 by way of a band pass filter 12, photoelectric multiplier 14, preamplifier 18 and electrometer 19.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑪公開特許公報 (A)

昭54-70098

⑫Int. Cl.<sup>2</sup>  
G 01 N 31/08 //  
G 01 N 21/54

識別記号 ⑬日本分類  
1 1 5 113 F 2  
111 F 1

庁内整理番号 ⑭公開  
6514-2G  
7458-2G

昭和54年(1979)6月5日  
発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑮液体クロマトグラフ用検出装置

地 株式会社島津製作所三条工場内

⑯特 願 昭52-138225

⑰出 願 人 株式会社島津製作所

⑱出 願 昭52(1977)11月15日

京都市中京区河原町通二条下ル  
一ノ船入町378番地

⑲発 明 者 有元博三

⑳代 理 人 弁理士 北村学

京都市中京区西ノ京桑原町1番

明 細 書

1. 発明の名称

液体クロマトグラフ用検出装置

2. 特許請求の範囲

1. カラムから溶出した成分を滴下する機構と、滴下物を50℃ないし200℃に加熱する機構と、滴下物をフレイムホトメリー検出器の炎光中に挿入し、その特定波長の光の強度を測定する機構とを備え、これらの機構をその順序において耐薬品性、耐熱性材料からなる一つの滴下物保持構体に関係せしめるようにし、この保持構体をこれら各機構に対し相対的に順次移動せしめるよう構成してなる液体クロマトグラフ用検出装置。

2. 滴下物保持構体が石英製円板である特許請求第1項記載の液体クロマトグラフ用検出装置。

3. 石英製円板の周縁部分に多数の上下連通孔を穿設してなる特許請求の範囲第2項記載の液体クロマトグラフ用検出装置。

4. フレイムホトメリー検出器の炎光特定波長を394nm, 526nmとし、その波長において最大透過率を示すフィルターを挿入してなる特許請求の範囲第1項記載の液体クロマトグラフ用検出装置。

5. 滴下物保持構体がステンレススティール材質または白金材質の細線である特許請求の範囲第1項記載の液体クロマトグラフ用検出装置。

3. 発明の詳細な説明

この発明は液体クロマトグラフ用の特定化合物の高感度高選択性検出装置、とくにイオン、リソの各化合物の高感度、高選択性検出装置に関するものである。

液体クロマトグラフにおいて充てん剤を充てんしたカラムから溶出する被分析化合物は、メタノール、テトラヒドロフラン、ヘキサンなどの有機溶剤を含んでおり、これが検出器に反応を示すためノイズが多く検出値を不正確ならしめ、またフレイム形検出器の消炎現象をおこしたりする問題がある。

この発明はこの欠点をなくし、特定化合物、とくにイオウ、リン化合物に選択的に高感度の検出装置を提供しようとするもので、カラムから溶出した成分を滴下する機構と、滴下物を50℃ないし200℃に加熱する機構と、滴下物をフレームフォトメトリ検出器の炎光中に挿入し、その特定波長の光の強度を測定する機構とを備え、これらの機構をその順序において耐薬品性、耐熱性材料からなる一つの滴下物保持構体に関係せしめるようにし、この保持構体をこれら各機構に対し相対的に順次移動せしめるよう構成してなる液体クロマトグラフ用検出装置にかかる。

つぎに実施例について説明する。

第1図はこの発明の装置の要旨説明用平面図、第2図は第1図のⅠ-Ⅰ線における縦断面図、第3図は第1図Ⅱ-Ⅱ線における縦断面図を示す。図において(1)は液体クロマトグラフのカラムで、(2)はその下部に開口する滴下管を示す。(3)は小さくともその外縁部が石英製である回転円板であって、軸(4)を中心に回転するようにされている。軸

(4)には、しかるべき回転駆動機構が附設せられる(図示しない)。この回転円板(3)の外縁部附近には多数の上下通孔(5)が穿設せられており、カラム滴下管(2)からの滴下はこの通孔の間隔壁部(6)の上面に対して行なわれるように設定される。つぎに(7)は加熱炉であってヒータ(8)を内部に収容し、前記回転円板周縁部を挟む形で取付けられ、その部分を50℃ないし200℃に可調整で加熱する性能をこれに与えておく。加熱炉は、円板周縁部上に滴下された溶出物を加熱し、それに包含される有機溶剤を選択的に蒸発させ被分析化合物は蒸発させない限界の温度設定が必要であり、50℃ないし200℃の間で温度可調整とし、限界温度設定を可能ならしめる。有機溶剤がたとえばヘキサンの場合は69℃の沸点附近に限界温度を設定する。(9)はフレームフォトメトリ検出器を示す。フレームフォトメトリ検出器(9)は酸水素炎中で溶出成分を分解して原子または原子団とし、これらが熱によって励起されたときに発する発スペクトルまたは線スペクトルを光電管等によって測定すること

によって被分析元素の選択的な検出を行なうもので、バーナー(10)、酸水素炎部(11)、帯域通過フィルター(12)、光電子増倍管(13)ならびに暗箱(14)からなる。暗箱(14)には空気孔(15)が設けられ、またバーナー(10)には水素、ならびにキャリアガスとしての窒素の導入管(16)が接続される。フィルター(12)はイオウ化合物の選択的検出にあたっては波長394nmにおいて最大透過率を示す特性波長フィルター、リン化合物にあつては波長526nmにおいて最大透過率を示す特性波長フィルターを使用する。なお図中(17)はプリアンプ、(18)はエレクトロメータ、(19)は記録計を示す。

回転円板(3)は石英材質とされるが、その意味は、被分析質、有機溶剤等の薬品に耐薬品性であり、加熱に耐え、かつ水素炎中で特定波長の励起光を示さない材質であり、かつ熱容量が小さく、加熱炉による温度制御に迅速な反応を示す性質を利しているものであり、その性質が類似であれば石英材質以外のものでも利用できる。

カラム滴下管(2)が回転円板(3)に係合する位置と、

加熱炉(7)が回転円板(3)に係合する位置と、フレームフォトメトリ検出器(9)が回転円板(3)に係合する位置とはその順序にしたがって、順次若干の隔たりを置いて配列されており、回転円板(3)が図中矢印で示す方向に回転するときは滴下、加熱、検出の各操作が順次回転円板(3)に係合して行なわれる。フレームフォトメトリ検出器(9)の酸水素炎(11)は、第2図で示すように通孔(5)と円板の外縁とを通り、通孔間隔壁部(6)上部に付着している溶出滴下管を炎中に挿入し、その含有成分を分解しその原子を熱励起して線スペクトルを発生せしめる。この励起を前記のようにフィルターを通し強度を測定記録するのである。

カラム(1)の滴下管(2)からの溶出物の滴下はつぎつぎと通孔隔壁部(6)位置ごとに関けつたに行ない、連続的な分析が可能である。フレームフォトメトリ検出器(9)の位置と、滴下管(2)の位置との間にこの石英円板の溶剤などによる汚染化装置を設けるときはさらにエンドレスな連続分析が可能となる。この装置において通孔(5)と、隔壁部(6)との交

互配置の態様を、多孔網状、またはメッシュ状の態様のものとしても実施可能である。また通孔(5)を鼓状断面とし、傾斜断面をも溝下面として利用することができるようにしてもよい。

以上説明した実施例においては回転円板を利用したが、この回転円板は、順次移送される白金線や、ステンレススチール線またはリボンとしても実施可能なことは容易に推定されるところであろう。

この発明の装置においては、液体クロマトグラフカラムからの溶出成分のフレイムホトメトリー検出器への導入にあたって含有有機溶剤を加熱装置によって選択的に気化除去するので、有機溶剤によるフレイムホトメトリー検出器の消炎現象をなくし、またその炎中の熱分解による光の干渉現象をもなくし、イオン、リンの選択的感度によるノイズを与えることなく、正確な検出を行なうことができ、さらにまた液体クロマトグラフ溶出成分の検出を連続的に自動的に行なうことができる装置を提供することができたものである。

#### 4. 図面の簡単な説明

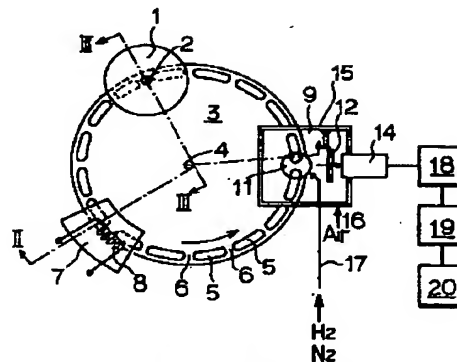
第1図はこの発明の実施例装置の要旨説明用平面図、第2図は第1図のⅠ-Ⅰ線における縦断面図、第3図は第1図Ⅱ-Ⅱ線における縦断面図である。

- |                     |              |
|---------------------|--------------|
| 1 …… 液体クロマトグラフカラム   | 3 …… 石英製回転円板 |
| 2 …… 滴下管            | 6 …… 通孔間隔壁   |
| 5 …… 通孔             | 7 …… 加熱装置    |
| 9 …… フレイムホトメトリー検出装置 | 10 …… バーナ    |
| 11 …… 酸水系炎          | 12 …… フィルタ   |
| 15 …… 暗箱            | 20 …… 記録計    |

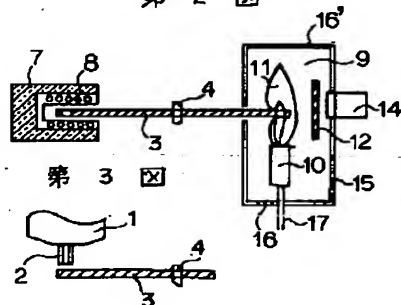
代理人 弁理士 北 村

学 校

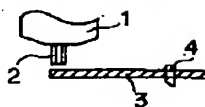
第 1 図



第 2 図



第 3 図



特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和52年特許願第138225号(特開昭  
54-70098号 昭和54年6月5日  
発行公開特許公報 54-701号掲載)につ  
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ  
たので下記のとおり掲載する。

Int. Cl.	識別 記号	庁内整理番号
G01N 21/72		1458 26
31/08	144	6514 26

手続補正書 (審)

昭和56年8月11日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和52年特許願第138225号

2. 発明の名称

液体クロマトグラフ用検出装置

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 京都市中京区河原町通二条下ルノ船入町378番地  
氏名(名称) (199) 株式会社 島津製作所  
代表者 取締役社長 横地 節 男

4. 代理人

住所 〒615 京都市右京区西大路通五条下ル  
東中水町6番地エタカ第一ビル8階  
氏名 (5884) 弁理士 北村 孝 村学  
電話 京都 (075) 313-0680

5. 補正命令の日付 自発補正

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明、図面の簡単な説明および図面

8. 補正の内容

(a) 明細書の第4頁第4行目「同図部」の4  
字を削除し、その後に「外側周縁部」の6字を  
挿入する。

(b) 同第5頁第17行目「利」の後に「角」の  
1字を挿入する。

(c) 同第6頁第9行目「同図部」の4字を削  
除し、その後に「の外側周縁部」の6字を挿入  
する。

(d) 同第6頁第18行目「下」の後に「物」  
の1字を挿入する。

(e) 同第6頁第18行目「部」の3字を削  
除し、その後に「の外側周縁部」の6字を挿入  
する。

(f) 同第6頁第18行目「位置どとに開けつめ」  
の9字を削除する。

(g) 同第6頁第8行目「同図部」の3字を削  
除し、その後に「の外側周縁部」の6字を挿入する。

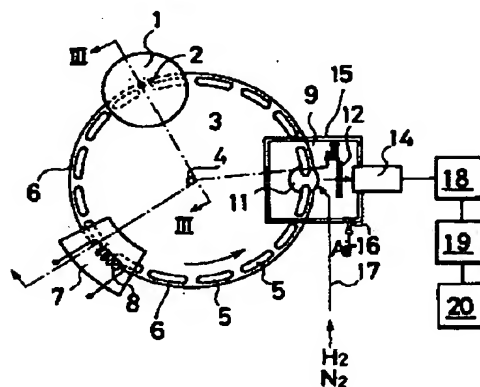
(h) 図面を別紙のとおり訂正する。

9. 添付 図の目録

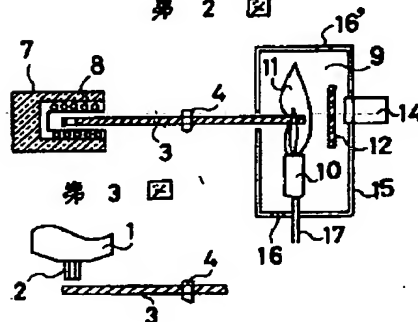
訂正図面

1通

第1図



第2図



第3図

